

PAT-NO: JP406122580A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06122580 A
TITLE: HIGH-TEMPERATURE ANTIOXIDIZING CARBONACEOUS MATERIAL
PUBN-DATE: May 6, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
OGURA, KEN
MORIMOTO, TATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
MITSUBISHI HEAVY IND N/A LTD

APPL-NO: JP03028750

APPL-DATE: February 22, 1991

INT-CL (IPC): C04B041/90 , C04B041/87

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the oxidation resistance of the subject carbonaceous material and the peel resistance of a coating layer by successively forming a carbide layer consisting essentially of SiC, a thin-film layer such as TiC and a thin-film layer such as a platinum group element on the surface of the carbonaceous substrate.

CONSTITUTION: The subject carbonaceous material is obtained by successively forming and growing a carbide layer 2 consisting essentially of SiC, a thin-film layer 3 such as TiC and a thin-film layer 4 such as a platinum group element on the surface of a carbonaceous substrate 1. VC or NbC is used in addition to the TiC in the thin-film layer 3. Ir, Ru or Ru is used as the platinum group element. Thereby, the thermal stress is prevented from concentrating due to the difference in thermal expansion coefficient between the coating layer and the base material. As a result, a hardly peelable interface is obtained. Even if the coating layer of the platinum group element is damaged, the carbonaceous substrate 1 which is the base material is prevented from burning by the antioxidizing function of the SiC.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122580

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 4 B 41/90 | C | | | |
| 41/87 | S | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-28750 | (71)出願人 | 000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)2月22日 | (72)発明者 | 小椋 謙 横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内 |
| | | (72)発明者 | 森本 立男 横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 内田 明 (外2名) |

(54)【発明の名称】 高温耐酸化炭素材料

(57)【要約】

【目的】 高温耐酸化炭素材料に関する。

【構成】 炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、

(c) I r, R u 及び R h のうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなる高温耐酸化炭素材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c)Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなることを特徴とする高温耐酸化炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高温耐酸化炭素材料、更に詳しくは高温耐酸化対策が施された断熱用炭素材、炭素繊維、炭素-炭素複合材料等に関し、特に宇宙往還機の耐熱構造の外、ガスタービン、ジェットエンジン等用高温部材に有利に適用できる高温耐酸化炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】黒鉛あるいは炭素繊維強化炭素複合材料(以下、C/C複合材と略称する)の高温耐酸化被覆として既に実用化されているのは炭化ケイ素(SiC)によるもので、代表的な例を図2によって説明する。図2中、1は炭素質基材、2はSiCで、このSiCは炭素質基材1の表面を炭化物に改質するか、あるいはその上に化学的、物理的蒸着法によって形成される。図2中、5は二酸化ケイ素(SiO₂)の層でSiCに発生する亀裂を封止する目的で塗付等の方法により形成される。このSiC並びにSiO₂層が黒鉛あるいはC/C複合材料の炭素質基材の耐酸化被覆として機能するものである。すなわち、SiO₂は1200℃以上の高温で熔融すると酸素を透過し難い層として作用する。SiCは自己の酸化によってSiO₂となる性質を有することから、SiO₂層との接合性も良好であり、一方、炭素質基材の表面を改質して形成した層であることから基材との接合性も良好である。SiC層の作用としては、この基材(炭素)とSiO₂層を接合するとともに、基材(炭素)とSiO₂の直接の接触による炭素の酸化(一酸化炭素の発生)、消耗を防ぐ機能が期待されている。(以上、参考文献:米国特許4,471,023号明細書など)

【0003】次に、同じく炭素質基材の耐酸化被覆としてイリジウム(Ir)の適用について報告されている。この例を図3によって説明する。図3に示されるように、炭素質基材1の上に化学的、物理的蒸着法、電着などの手法によりIrの薄膜7を直接形成するものである。更には、Irと基材の密着性を上げるため炭化チタン(TiC)、炭化ハフニウム(HfC)などの薄膜6を化学的蒸着法によって基材1の上に形成し、その後Irを被覆した報告例もある。Irは酸化を透過し難く前述のSiO₂層に相当する層として作用する。TiC、HfC等の炭化物層はIrと反応して、Ir-Ti, Ir-Hfの金属間化合物を形成する。また、これらの炭

化物はIrに比べると(炭素を含むため)炭素質基材との親和性がよいことが期待できる。この2点からTiC, HfCをIr層と基材との密着性向上に利用しようとするものである。(以上、参考文献:J. M. Criscione, R. A. Mercuri, E. P. Schram, A. W. Smith and H. F. Volk, "High Temperature Protective Coatings for Graphite" ML-TDR-64-173 Part II Oct. 1974, J. R. Strife, J. G. Smeggil and W. L. Worrell "Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) P 838-45, 1990など)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】まず、SiO₂とSiCを耐酸化被覆として使用する方法では、以下の問題点がある。すなわち、SiO₂とSiCとCが共存する系では、1500℃以上で生成するガスの総蒸気圧が1気圧を超えるため、SiO₂の被膜内に気泡が発生し、被膜が破壊され耐酸化の機能が損なわれる。(出典:G. H. Schiroky, R. J. Prics, J. E. Sheehan, G. A. Technologies Report GA-A 18696 (1986))従って、SiO₂とSiCを耐酸化被覆として使用する方法では、安定して使用できる温度の上限が1500℃付近となるため、これを超える温度での長時間の使用は難しい。

【0005】次にIrを耐酸化被覆として使用する方法では、以下の問題点がある。すなわち、Irは炭化物を形成せず、また炭素の固溶限も低いためIrと炭素質基材の界面の接合性は非常に悪い。その上Irの熱膨張率は $8 \sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (1000℃以上)であるのに対し、炭素質基材は一般に熱膨張率が小さく、特にC/C複合材料の場合 $1 \sim 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であることから、熱膨張率の差によって昇降温の際、界面に熱応力が発生し、容易に被膜が剥離する。

【0006】また、炭素質基材とIr層との間にTiC, HfCを化学蒸着する従来例においては、Irと炭化物の接合性は界面反応によって獲得できる可能性はある。しかし、TiCの熱膨張率は約 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、HfCの熱膨張率は約 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とIrと同程度であるため、炭素質基材との熱膨張率差は大きく、更に蒸着によって形成されたTiC, HfCと炭素質基材との界面で反応が活発に起こるとは考えられないことから、この界面が熱応力によって剥離するという課題は依然として残る。

【0007】更に、万一Irの被覆層が剥離その他の損傷を受けた場合、Irを直接炭素質基材に被覆した例では、炭素質基材が直接高温にさらされることとなり、瞬時のうちに焼損し、炭素質基材を使用する機器全体への損害が大きい。また、TiC, HfCの層を介してIrを被覆した例で仮にTiC, HfC層のみが残存したとしても、これらの炭化物表面の酸化によって生じる酸化膜、すなわち酸化チタン、酸化ハフニウムは、SiCに

における SiO_2 の如き酸素を透過し難い性質をもたないため、炭素質基材の酸化を防ぐための役割を果し得ない。

【0008】本発明は上記技術水準に鑑み、従来材料におけるような問題点のない高温耐酸化炭素材料を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c)Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなることを特徴とする高温耐酸化炭素材料である。

【0010】

【作用】まず、 SiC と SiO_2 を耐酸化被覆として使用する従来技術において課題となっている 1500°C 以上で安定して使用できないという点に対して、本発明では炭素質基材表面に形成された SiC を主成分とする炭化物層の上にIr, Ru及びRhのような白金族元素を被覆するという手段によって解決を図っている。 SiC は酸化されない限り 2600°C 付近まで安定であり、白金族元素によって被覆された状態であるため 1500°C 以上の温度でも使用可能となる。

【0011】次に、Irを直接炭素質基材の上に被覆する従来技術において課題となっているIr被覆層との界面の接合性が不十分で剥離し易いという点に対し、本発明では SiC を主成分とする炭化物層の上にTiC, VC, NbC等の炭化物の薄膜を形成し、しかる後、Ir, Ru及びRhのような白金族元素を被覆する方法により解決を図っている。これら金属炭化物の薄膜は予備的な加熱処理か、または最初の使用時の加熱の効果で、白金族元素とも SiC とも相互に拡散し、界面の密着性を向上させる役割を担う。

【0012】更に、Irと炭素質基材との間にTiC, HfCを蒸着により被覆する従来技術と、Irを直接炭素材料に被覆する従来術との双方にとつての課題であるIrまたはTiC, HfCと炭素質基材との熱膨張率の差に起因する熱応力による剥離に対しては、本発明では以下の手段により解決を図っている。すなわち、Ir, Ru及びRhなどの白金族元素の薄膜は SiC を主成分とする炭化物層と接合されており、 SiC の熱膨張率は $5\sim6\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度で炭素質基材（特にC/C複合材料）と比べて白金族元素との熱膨張率の差が小さいため、温度変動によって生じる熱応力が小さい。その上、

炭化物層と前記白金族元素の層間には、両者と拡散し易い炭化物を被覆し、加熱により接合性が高められているため、更に剥離し難い。

【0013】 SiC を主成分とする炭化物層と炭素質基材の界面形成法については、既に、従来技術としてなる炭素質基材とSiのような炭化物形成元素を反応させ、炭素質基材表面を炭化物化する手法により炭化物層を形成する手段を利用し、炭素と炭化物の存在比率が徐々に変わるようにして熱応力が集中せず剥離し難い界面を得ることも可能である。

【0014】Irを被覆層として用いる従来技術でもう一つの共通の課題であるところのIr層が損傷を受けた後の炭素質基材の急激な焼損に対しては、本発明ではたとえIr, Ru及びRhなどの白金族元素の層が損傷を受けたとしても、中間層となる SiC が、耐酸化性を示すため、炭素質基材の急激な焼損を抑止することが期待できる。

【0015】本発明の高温耐酸化炭素材料の構成を図1によって更に詳述する。図1中、1は炭素質基材、2は SiC を主成分とする炭化物層、3は化学蒸着、物理蒸着、電着などの方法で形成されたTiC, VC又はNbCの厚さ $1\sim10\mu\text{m}$ 程度の薄膜、4は同じく化学蒸着、物理蒸着、電着などの方法で形成された厚さ $10\sim100\mu\text{m}$ 程度のIr, Ru又はRhなどの薄膜である。

【0016】上記の構成のうち、 SiC を主成分とする炭化物層2は炭素質基材1とIr, Ru又はRhなどの白金族元素薄膜4の熱膨張率の差を徐々に変化させる役目を有し、また、該薄膜4が損傷を受けた場合、一時的に炭素質基材1を急激な焼損から保護する役目を有する。次に、TiC, VC又はNbCの炭化物層3は化学蒸着、物理蒸着等による被膜形成時の加熱や、最初に高温で使用した際の加熱の効果によって、TiC, VC又はNbCの炭化物層3、Ir, Ru又はRhなどの白金族元素薄膜4と相互に拡散し、界面の密着性向上の役割を担う。この界面反応を促すため、被膜形成後に加熱処理を施すことも有効である。

【0017】以上の観点から、TiC, VC又はNbCの炭化物の選定基準として、(1)不定比性をもつこと、(2)白金族元素に固溶することの2点を採用している。表1に選定した炭化物の不定比と白金族元素のIrへの固溶限を示す。

【表1】

| 炭化物名 | 不定比 | 炭化物形成金属の Irへの固溶限 (at%) |
|---------|----------------|------------------------------|
| 炭化チタン | C/Ti=0.55~0.96 | 11 |
| 炭化バナジウム | C/V=0.58~0.90 | 16 |
| 炭化ニオブ | C/Nb=0.55~1.00 | 16 |

T.B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Materials (1986)より引用。

【0018】Ir, Ru又はRhの白金族元素4は炭素質基材1の高温耐酸化被膜として機能する。これらの白金族元素は高温において金属として安定であり、酸化による消耗もMo, Wなどの他の高融点金属に比べると少ない。特に、白金族元素のうち、Ir, Ru, Rhは融点が2000℃付近かそれ以上であり、1800℃以上の高温での耐酸化被膜として働く。Osは融点は3000℃を超えるが、Ir, Ru, Rhに比べ酸化による揮発損耗が著しいためこれを除いた。

【0019】

【実施例】以下、本発明の一実施例をあげ更に本発明を詳述する。実施例では、炭素質基材としてC/C複合材料を用い、その表面をSiと反応させてSiCとしたものを基材として採用した。更に、その上にスパッタリング法によってTiC等の炭化物の薄膜を形成し、しかる後Ir等の白金族元素の塩化物を用いた熱CVD法で被膜を形成した。

【0020】比較として、従来技術に相当する以下の3種の供試材を使用した。すなわち、上記の表面をSiC*

*とした基材上にSiの有機化合物を塗付後加熱処理によりSiO₂被膜としたもの、炭素質基材上にIrを直接化学蒸着したもの、更に炭素質基材上にHfCをスパッタリング後、Irを化学蒸着したものの3種である。

【0021】以上の供試材について耐酸化性と熱応力による被膜の剥離性を次の方法によって比較検討した。すなわち、耐酸化性については1800℃に加熱した大気雰囲気炉中で連続して120分加熱後取り出し、重量変化を調べた。熱応力に対してはAr雰囲気中で室温と1800℃との熱サイクルを10回繰り返し剥離の有無を目視並びに切断面の観察により調べた。

【0022】次に、Ir等の被覆層に損傷が生じた後の炭素質基材への影響を調べるため、本発明になる供試材の全てとIrを被覆した2種の比較材について、Irの融点を超える2500℃で1分間酸素アセチレン炎に暴露した。

【0023】表2に試験結果を示す。

【表2】

| | No | 被覆層の構成 () 内は目標厚さ (μm) | 加熱後の 酸化減肉 (μm) | 熱サイクル 試験後の 剥離状況 | 酸素アセチレン炎 暴露後の表面状況 |
|------------------|----|----------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 本 発 明 材 | 1 | Ir(50) / TiC(5) / SiC(100) | 1.9 | 剥離なし | Ir層溶損、SiC層減肉 |
| | 2 | Ir(50) / VC(5) / SiC(100) | 2.3 | 同 上 | 同 上 |
| | 3 | Ir(50) / NbC(5) / SiC(100) | 2.3 | 同 上 | 同 上 |
| | 4 | Ru(50) / TiC(5) / SiC(100) | 8.6 | 同 上 | 同 上 |
| | 5 | Ru(50) / VC(5) / SiC(100) | 8.8 | 同 上 | 同 上 |
| | 6 | Ru(50) / NbC(5) / SiC(100) | 9.0 | 同 上 | 同 上 |
| | 7 | Rh(50) / TiC(5) / SiC(100) | 3.5 | 同 上 | 同 上 |
| | 8 | Rh(50) / VC(5) / SiC(100) | 4.0 | 同 上 | 同 上 |
| | 9 | Rh(50) / NbC(5) / SiC(100) | 3.3 | 同 上 | 同 上 |
| 比 較 材 | 10 | SiO ₂ (10) / SiC(100) | 基材殆ど焼損 | 剥 離 | 基 材 焼 損 |
| | 11 | Ir(50) / SiC(100) | 2.7 | 剥 離 | 基 材 焼 損 |
| | 12 | Ir(50) / HfC(50) | 2.1 | 剥 離 | 基 材 焼 損 |

表2から明らかなように、SiCとSiO₂で被覆した試験片は大気中加熱試験によりC/C複合材料の基材が焼損した。これに対しIrを被覆した比較材と本発明品は最外層の被覆層がやや酸化減肉したものの基材は損傷を受けていない。

【0024】次に熱サイクル試験で、Irを被覆した比較材は全て剥離が認められたのに対し本発明品には剥離が認められなかった。更に2500℃火炎暴露で、Irを被覆した比較材は炭素質基材がかなり焼損したのに対し、本発明品では炭素の焼損量は少なかった。

【0025】

【発明の効果】本発明になる耐酸化被覆によれば、従来技術であるSiCとSiO₂による耐酸化被覆では耐酸化の機能が損なわれる1500℃以上においても優れた耐酸化性を示すことが可能である。

* 40

*【0026】また、炭素質基材の耐酸化被覆にとって、大きな技術課題である被覆層と母材の熱膨張率の差による熱応力の集中を抑えたため、被覆層の耐剥離性も改善される。

30 【0027】更に、SiCを主成分とする炭化物層と、白金族元素の被覆層を組み合わせることから、仮に白金族元素の被覆層が何らかの原因で損傷を受けてもSiCの耐酸化機能により母材である炭素材料の急激な焼損が防止できる。

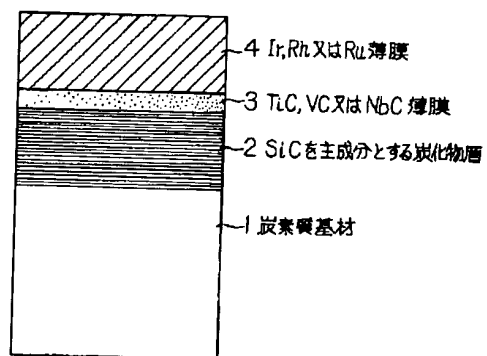
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高温耐酸化炭素材料の説明図

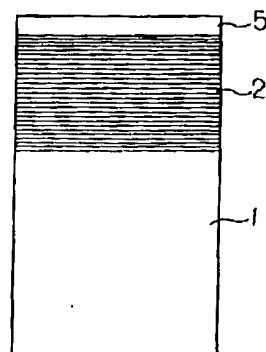
【図2】従来技術のSiO₂とSiCによる耐酸化炭素材料の説明図

【図3】従来技術のIrによる耐酸化炭素材料の説明図

【図1】



【図2】



【図3】

